PC

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

OMP

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 4:		Internationale Veröffentlichungsnummer:	WO 88/ 04750
F16N 11/10, F04B 17/00	A1) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30, Ju	mi 1988 (30.06.88)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DI (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Februar 1987 (31) Prioritätsaktenzeichen: P 3		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisci BE (europäisches Patent), CH (europ DE (europäisches Patent), FR (euro GB (europäisches Patent), IT (euro JP, LU (europäisches Patent), NL tent), SE (europäisches Patent), NL	opäisches Patent), opäisches Patent), opäisches Patent), (europäisches Pa-
(32) Prioritätsdatum: 18. Dezember 1986	(18 12 5	Veröffentlicht	
	•	Mit internationalem Recherchenberic	ht.
(33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GEBHARD SATZINGER OMBH & CO. (DE/DE): Promenadestr. 13, Postfach 2064, D-8730 Bad Kissingen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder; und (76) Erfinder; und (77) Erfinder; und (78) Erfinder; und (79) Erfinder; und (79) Erfinder; und (71) Gemelnsamer Vertreter: GEBHARD SATZINGER GMBH & CO.; Promenadestr. 13, Postfach 2064, D- 8730 Bad Kissingen (DE).			

(54) Title: ELECTROCHEMICAL GAS GENERATION SYSTEM FOR THE TRANSPORT OF FLUID MEDIA

(54) Bezeichnung: EINRICHTUNG ZUR ELEKTROCHEMISCHEN ERZEUGUNG VON GASEN ZUM TRANS-PORT VON FLUIDEN MEDIEN

(57) Abstract

A gas generating galvanic cell for the transport of fluid media is composed of an anode, a cathode and a housing containing an aqueous electrolyte. By closing an outer circuit, a current is made to flow within the cell, generating an amount of gas proportional to the current flow. A cell is used that in its initial state contains a) only a substance capable of being electrochemically reduced, an oxygen generating electrode and aqueous electrolytes or b) only a substance capable of being electrochemically reduced, an oxygen generating electrode and an aqueous electrolyte. When subjected to a current flow applied from the outside, the cell generates hydrogen or oxygen that are formed in the pores of a gas diffusing electrode and escape through the pores of a hydrophobic diffusing membrane, the electrolyte being held inside the cell container by the high capillary depression of this membrane.

(57) Zusammenfassung

Eine aus Anode, Kathode und einen wäßigen Elektrolyten aufnehmendem Gehäuse bestehende galvanische Zelle zur Erzeugung von Gasen zum Transport von Inliden Medien, in der durch Schließen eines äußeren Stromkreises ein Strom Illeiß, durch welchen eine dem Stromfluß entsprechende Menge an Gas erzeugt wird. Es wird eine Zelle verwendet, die im Ausgangszustand 3) nur elektrochemisch oxidierbare Substatz und eine Wasserstoff-Entwicklungselektrode und wäßigen Elektrolyten oder b) nur elektrochemisch reduzierbare Substatz und eine Sauerstoff-Edruvicklungselektrode und einen wäßrigen Elektrolyten enthält und bei von außen erzwungenem Stromdurchgang Wasserstoff oder Sauerstoff bildet, der in den Poren einer Gasdiffusionselektrode entsteht und über die Poren einen Hydrophohen Diffusionselmerbara in den Außenraum gelangt, während der Elektrolyt durch die hohe Kapillardepression dieser Membran im Innenbereich des Zellzefäßes gehalten wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT AU BB BE BG BJ BR CF CG CH CM DE DK FI	Österreich Australlien Barbados Belgien Bulgarien Beenin Brasilien Brasilien Brasilien Brasilien Köngo Schweitz Schweitz Deutschland, undestepublik Dinomark,	FR GA GB HU IT JP KR LI LK LU MC MG ML	Ernakraich Gabun Versinigtes Königreich Ungarn Italien Japan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Liechtenstein Sci Lanka Luxemburg Monaten Med gegekar Medl Medl	MR MW NL NO RO SD SE SN SU TD TG US	Mauritanien Malavet Ma	
---	---	--	---	--	--	--

Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien, wie Flüssigkeiten. Schmiermittel oder dergleichen.

Es ist bekannt, katalytische oder elektrochemische Vorgänge der Gasentwicklung zum Transport von Flüssigkeiten für technische Zwecke zu benutzen. So wird z.B. durch katalytische Zersetzung von Hydrazin in Wasserstoff und Stickstoff ein arbeitsreiches Druckgas erzeugt, mit dem innerhalb kurzer Zeit die mit Wasser vollgelaufenen Tanks von Unterwasser-Fahrzeugen leergedrückt werden können. Je nach Art des Katalysators enthält das Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch einen mehr oder weniger großen Anteil von Ammoniak. Mit steigendem Gehalt an Ammoniak wird ein heißes Spaltgas geliefert, dessen Druckenergie zum Betrieb von Steuertriebwerken in der Weltraumtechnik ausgenutzt wird. Es besteht auch die Möglichkeit, den Sauerstoff, der katalytisch aus Wasserstoffperoxid freigesetzt wird, als Druckgas zu verwenden. Als Katalysator kommt hierbei insbesondere Silber in Betracht. Auch bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid wird eine große Wärmemenge frei, die im allgemeinen ein besonderes Wärmemanagement erforderlich macht.

Gemeinsam ist den beiden genannten Gaserzeugungsprozessen, daß die pro Zeiteinheit freigesetzte Gasmenge durch den Diffusions- oder Konvektionsstrom der Reaktionsflüssigkeit zum Katalysator bestimmt wird, die Reaktion also nur gestoppt werden kann, wenn dieser Transportvorgang unterbrochen wird. Es ist schon vorgeschlagen worden, selbstregelnde Zersetzer für Hydrazin und Wasserstoffperoxid unter Verwendung von Katalysatorstrukturen zu bauen, wie sie in der Gasdiffusionselektrodentechnik Verwendung finden (Ventil-Elektroden, USPS 3,201,282; DE-PS 1542 565). Bei diesen Zersetzern fungiert der Gasdruck als Steuergröße. Betreibt man sie mit einer wäßrigen, verdünnten Lösung von Hydrazin bzw. Wasserstoffperoxid, so kann die Gaserzeugungsrate z.B. konstant gehalten werden, wenn man den

Fluß des Abwassers konstant hält.

Wasserstoff kann auch dadurch erzeugt werden, daß ein unedles Metall mit einer Lauge oder Säure korrodiert. Wird z.B. Zink mit Salzsäure überschüttet, so entsteht Wasserstoff und Zinkchlorid geht in Lösung. Auch in alkalischer Lösung wird bei der Zinkkorrosion Wasserstoff entwickelt. Allerdings beobachtet man an sehr sauberem Zink kaum eine Wasserstoffentwicklung, da an diesem Metall die Wasserstoffüberspannung besonders hoch ist. Die Trägheit der Zinkauflösung in alkalischem Medium wird noch durch die Ausbildung von Zinkoxid-Passivschichten unterstützt.

Der Korrosionsvorgang kann allerdings dadurch beschleunigt werden, daß das Zinkmetall mit einem anderen Metall verunreinigt wird, das eine niedrigere Wasserstoffüberspannung hat. Bekannt ist das Experiment, bei dem ein sauberes Zinkblech mit einem Platindraht berührt wird. Dann entseht an dem Platindraht Wasserstoff, und das Zink korrodiert besonders in der Umgebung der Berührungsstelle.

Es ist auch bekannt, ein Stück massives Zinkmetall zu durchbohren und mit einem Molybdänstab zu verlöten. Auch so wird ein Korrosionselement erzeugt, dessen Wasserstoffentwicklung durch die Größe der Fläche des die Wasserstoffabscheidung bedünstigenden Metalles bestimmt werden kann.

Ein solches Kurzschlußelement ist jedoch sehr von den Zufälligkeiten abhängig, unter denen die die Korrosion bestimmenden Oberflächen gebildet werden, d.h. die Wasserstoffentwicklung eines solchen Kurzschlußelementes ist nicht von außen zu beeinflussen.

Es sind weiterhin Fettspender bekannt, bei denen das Lagerfett für den Schmiernippel mit Hilfe eines gasentwickelnden Korrosionselementes in das zu schmierende Lager gedrückt wird. Bei der Aktivierung wird das Korrosionselement mit Hilfe einer Schraube in den Elektrolytvorrat gestoßen, so daß die Gasentwicklung beginnen kann. Das entstehende Gas dehnt einen Hohlkörper aus und bewegt einen Kolben oder Trenneinsatz. der das Fett in das Lager preßt (DE-PS 2139771).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Einrichtung der eingangs genannten Art zu schaffen, mit der die Gase in einer geregelten Menge und/oder zu ganz bestimmten Zeiten erzeugt werden können, die weiterhin wesentlich kompakter baut, einfacher zu fertigen ist und bei der die Gefahr von austretendem Elektrolyten vermieden wird.

Diese Aufgabe wird nach der vorliegenden Erfindung durch die Verwendung einer aus Anode, Kathode und einen wässerigen Elektrolyten aufnehmendem Gehäuse bestehenden galvanischen Zelle gelöst, in der durch Schließen eines äußeren Stromkreises, eventuell unter Zuhilfenahme einer Gleichstromquelle, ein Strom fließt, durch welchen eine dem Stromfluß entsprechende Menge an Gas erzeugt wird.

Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

So wurde gefunden, daß die Wasserstoffentwicklung besonders vorteilhaft in einer Zelle durchgeführt werden kann, die als negative Elektrode Zinkpulver und als positive Elektrode eine Wasserstoffabscheidungskathode in Gestalt einer Gasdiffusionselektrode besitzt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Abscheidungskathode ein Metall der 8. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise Platin, Palladium oder auch Nickel, letzteres besonders in Form eines Raney-Metalls, enthält, da diese Metalle durch eine niedrige Wasserstoffüberspannung ausgezeichnet sind. Die Elektrode wird vorzugsweise in Form einer porpeisken Elektrode verwendet, z.B. in Form einer Doppelskelett-Katalysatorelektrode nach DE-PS 1019 361 oder aber auch in Form einer PTFE-gebundenen Raney-Mickel-Struktur

oder auch Raney-Nickel/Aktivkohle-Struktur, die in den Maschen eines Netzes oder Streckmetalls eingebettet ist. Die das Zink, den Elektrolyten, einen Separator und die Wasserstoffabscheidungskathode enthaltende Zelle ist zum Außenraum durch eine PTFE-Folie abgeschlossen, durch deren Poren das Gas austreten kann, während jedoch der Austritt des Elektrolyten durch die hohe Kapillardepression in den Poren des unbenetzbaren PTFE verhindert wird.

Es wurde gefunden, daß sich die im Handel befindlichen Zink/Luft-Zellen besonders für Hörgeräte-Anwendungen, ihren eigentlichen Zweck entfremdend, für die neue Aufgabe der Wasserstoffabgabe verwenden lassen, wenn sie über einen niedrigen Widerstand zunächst unter Verhinderung des Luftzutritts kurzgeschlossen werden, so daß es zur Wasserstoffentwicklung und zur Entstehung einer Quellströmung kommt. Diese Wasserstoffentwicklung verläuft mit der treibenden Kraft des Potentialunterschieds zwischen der reversiblen Zinkelektrode und der reversiblen Wasserstoffelektrode maximal, d.h. von etwa 0,5 Volt. Durch die Wahl eines geeigneten Schließungswiderstandes läßt sich der Korrosionsstrom vorausberechnen und ggf. eine Veränderung des Innenwiderstands der Korrosionszelle mit der Zeit dem gewünschten Wasserstoffentwicklungsstrom anpassen.

Die in derartigen Zink/Luft-Zellen verwendete Kathode ist jedoch diesem neuartigen Zweck nicht angemessen. Indem statt der PTFE-gebundenen Aktivkohle eine PTFE-gebundenen Raney-Nickel-Masse oder Raney-Nickel/ Aktivkohle-Mischmasse in ein Nickelnetz eingewalzt und diese Schicht dann mit einer porösen PTFE-Folie entsprechend der Patentammeldung DE-OS 3342 969 Al versehen wird, kann das geschilderte Zink-Gasdiffusionselektroden-Element dem neuen Zweck optimal angepaßt werden. Grundsätzlich kann als Zinkmaterial sowohl ein massiver Zinkbecher als auch Zinkpulver oder sog. Zinkpulver-Gel benutzt werden, das zur Herstellung von Primärzellen üblicherweise in der Batterieindustrie benutzt wird. Zur Verringerung der ungewollten Wasserstoffentwicklung durch Selbstkorrosion kann das Zink in ebenfalls bekannter Weise amalgamiert sein.

Zur Ableitung wird die im Zellgefäß befindliche Zinkpulver- oder Zinkgel-Elektrode mit einem amalgamierten Metallnagel oder auch mit einem verzinkten oder cadmierten Kontaktelement entsprechend hoher Wasserstoffüberspannung kontaktiert. Dieses kann selbstverständlich auch ein aus einem entsprechenden Metall wie Zink oder Messing geformtes Gehäuseteil des Zellgefäßes sein. Dieses Gehäuseteil ist von dem zweiten metallischen Gehäuseteil, das die gasentwickelnde Elektrode in leitender Verbindung enthält, durch eine elektronisch isolierende Dichtung in bekannter Weise der Batterietechnik getrennt.

Die Zinkmenge, die in einem derartigen Gefäß unterzubringen ist, richtet sich nach der Wasserstoffmenge, die man mit der Zelle erzeugen will. Im Gegensatz dazu ist die gasentwickelnde Elektrode nur nach der Wasserstoffentwicklungsleistung zu dimensionieren. Es kann damit gerechnet werden, daß für die Wasserstoffentwicklung entsprechend einer äquivalenten Menge von 100 mA, das sind 40 Ncm³/h, eine Elektrodenfläche von 1 cm² ausreichend ist.

Die Dimensionierung der Elektrolytmenge richtet sich ebenfalls nach der eingebrachten Zinkmenge. Bei der Reaktion wird Wasser verbraucht, da Zinkoxid und Wasserstoff entstehen. Die Elektrolytmenge muß also so bemessen sein, daß nach Verbrauch der für die Korrosion erforderlichen Wassermenge noch genügend Elektrolytflüssigkeit vorhanden bleibt. Bei der 7ink/Luft-Zelle wird Luftsauerstoff in die Zelle aufgenommen, d.h. das Volumen des Zellinhalts vermehrt sich durch die Reaktion beträchtlich. Eine Zink/Luft-Zelle muß daher auf das Endvolumen aus der Bilanz der bei der Reaktion entstehenden und vergehenden Stoffe eingestellt werden. Das gleiche gilt auch für die Wasserstoff entwickelnde Zelle, allerdings mit dem Unterschied, daß der mit großem Volumen freigesetzte Wasserstoff innerhalb der Zelle nur wenig Volumen einnimmt. Dennoch findet durch die Reaktion eine Verminderung des Gesamtvolumens statt, zumal der entstehende Wasserstoff auch Wasserdampf mit aus dem Zellgefäß herausträgt. Man kann zur Aufrechterhaltung des Kontakts zwischen den an der Reaktion beteiligten Phasen den Elektrolyten unter Druck halten, was z.B. dadurch geschehen kann, daß man ihn unter leichtem Überdruck in das Porensystem eines grobporigen hydrophoben Körpers einbringt oder aber in den entscheidenden Bereichen den Elektrolytkontakt durch Verwendung von hydrophilen saugWO 88/04750 - 6 - PCT/DE87/00056

fähigen Papieren aufrecht erhält. Entsprechend kann auch die Zinkelektrode durch Verwendung eines Federelementes immer im Kontakt mit dem Ableiter und einem Separator gehalten werden, der hydrophil ist und sich zwischen der Zinkelektrode und der gasentwickelnden Gegenelektrode befindet.

Schließlich kann die geringe Volumenänderung der arbeitenden Zelle auch durch leichte Deformation des Zellgehäuses von außen erzwungen werden.

Ein derartiges Element kann zur Bedrückung von Kolben verwendet werden, mit deren Hilfe fluide Medien selbsttätig bewegt werden sollen. Da der Innenwiderstand derartiger Zellen nur wenige Ohn beträgt, kann die langsame Gasentwicklung durch Vorgabe des äußeren Schließungswiderstandes bestimmt und geregelt werden. Als treibende Kraft kann die offene Spannungsdifferenz zwischen der Zinkelektrode und der reversiblen Wasserstoffelektrode gelten, die in 6 n Kalilauge 0,42 V beträgt. Zur Erzeugung eines Wasserstoffstromes, der einem elektrischen Strom von 10 mA äquivalent ist, genügt es deshalb, über einen 50 Ohm Widerstand kurzzuschließen. Bei einer Wasserstoffentwicklung entsprechend einem Strom von 1 mA ist der äußere Schließungswiderstand entsprechend 500 Ohm. Bei diesem Wert spielt eine Schwankung des Innenwiderstandes der Zelle von 10 Ohm schon keine Rolle mehr.

Das gasentwickelnde Element der Erfindung ist innerhalb des entsprechend gestalteten Kolbenraumes bzw. Druckraumes angeordnet. Es wird aktiviert, indem z.B. mittels einer abgedichteten Schraube, z.B. über einen vorhergewählten Schließungswiderstand, der Kurzschluß zwischen der Zinkelektrode und der gasentwickelnden Elektrode hergestellt wird. Zweckmäßigerweise kann das Zellgefäß zum einen Teil durch Verformung des Arbeitskolbens gebildet worden sein, während die Gaselektrode mit einer Dichtung druck-sicher in das Zellgefäß eingeschoben ist. Zur Inbetriebsetzung wird der Kurzschluß zwischen der Zinkelektrode und gasentwickelnden Elektrode über einen Widerstand erzeugt, der z.B. in Form einer Widerstandsschicht

ausgebildet ist und eine Zeitskala zur Einstellung der Prozeßzeit enthält, die angibt, in welcher Zeit etwa die vorhandene Fettmenge durch das Lager gedrückt wird.

Im Beispiel des geschilderten Elements wird Wasserstoff entwickelt, da der gesamte aktive Zellinhalt aus mit Wasser oxidierbarer Substanz hesteht. Wird anstelle von Zink Cadmium eingesetzt, so ließe sich die Wasserstoffentwicklung nicht durch Kontakt mit einem Metall mit niedriger Wasserstoffüberspannung erzeugen. Ein solches Element kann jedoch auch zur Wasserstoffentwicklung benutzt werden, wenn mit Hilfe einer Spannungsquelle ein Strom durch das Element geschickt wird, derart, daß das Cadmium als Anode, die wasserstoffentwickelnde Elektrode jedoch als Kathode geschaltet ist, d.h. aber, in diesem Fall wird die Kathode mit dem negativen Pol, die Cadmiumelektrode mit dem positiven Pol der Spannungsquelle verbunden. Auch diese Zelle entwickelt Wasserstoff, der dem durchfließenden Strom äquivalent ist. Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Zinkelement besteht hier jedoch nicht die Gefahr einer Wasserstoffentwicklung im stromlosen Zustand, da das Cadmium als edleres Metall im Vergleich zum Wasserstoff diesen nicht aus der Verbindung mit dem Sauerstoff verdrängen kann.

In manchen Fällen ist es zweckmäßig, die Entwicklung von Wasserstoff zu umgehen. Dann kann auch in der geschilderten Weise ein Sauerstoff entwickelndes Element gebaut werden, indem Sauerstoff an Elektroden der beschriebenen Art anodisch abgeschieden wird. Als Gegenelektrode kann in diesem Fall ein Metalloxid verwendet werden, z.B. Silberoxid, Quecksilberoxid, Nickeloxid, Bleidioxid oder auch Mangandioxid, wobei diese Oxide je nach ihrem elektrochemischen Verhalten zum Metall (Silber, Quecksilber, Kupfer) bzw. zu einem niederwertigeren Oxid reduziert werden (Mm₃O₄). Allerdings ist der Strombedarf zu Entwicklung einer entsprechend großen Gasmenge im Falle des Sauerstoffs doppelt so hoch wie im Falle des Wasserstoffs, da das Sauerstoffmolekül die

elektrochemische Wertigkeit 4, der Wasserstoff jedoch die elektrochemische Wertigkeit 2 besitzt.

Es müssen jedoch nicht unbedingt Metalloxide sein, die als Sauerstoffspender-Elektroden auftreten. So können z.B. in einer entsprechend
aufgebauten Zelle Nitrationen zu Ammoniak reduziert werden, während
an der Gegenelektrode gleichzeitig Sauerstoff entwickelt wird. Sowohl
für die Sauerstoffabscheidungs- als auch für die NitratreduktionsElektrode eignen sich die geschilderten Raney-Nickel enthaltenden
Elektroden, umgekehrt kann auch Ammoniak als Wasserstoffspender in
einer elektrochemischen Zelle fungieren, da Ammoniumionen z.B. an
Raney-Nickel enthaltenden Elektroden bei anodischem Stromfluß zu
Nitrit- bzw. Nitrationen oxidiert werden, während an der Gegenelektrode
Wasserstoff gebildet wird.

Allen den hier geschilderten Gasentwicklungszellen ist gemeinsam, daß sie im Ausgangszustand a) nur elektrochemisch oxidierbare Substanz und eine Wasserstoff-Entwicklungselektrode und wäßrigen Elektrolyten oder b) nur elektrochemisch reduzierbare Substanz und eine Sauerstoff-Entwicklungselektrode und einen wäßrigen Elektrolyten enthalten und bei von außen erzwungenem Stromdurchgang Wasserstoff oder Sauerstoff gebildet wird, der in den Poren einer Gasdiffusionselektrode entsteht und über die Poren einer hydrophoben Diffusionsmembran in den Außen-raum gelangen kann, während der Elektrolyt durch die hohe Kapillardepression dieser Membran im Innenbereich des Zellgefäßes gehalten wird.

In der beiliegenden Abbildung 1 ist der Aufbau einer erfindungsgemäßen Zelle beispielhaft dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine Knopfzelle, bestehend aus einem Becher 1 und einem Deckel 2, die Zusammen mit der Kunststoffdichtung 3 das Gehäuse bilden. 4 ist die im Deckel untergebrachte und durch diesen kontaktierte aktive Masse in Form eines elektrolythaltigen Zink-Gels oder aber in Form einer porösen Braunstein-Tablette. 5 ist ein kompressionsfähiger poröser Körper, in dem eine zusätzliche Elektrolytmenge bereitgestellt werden kann.

6 ist ein elektrolytgetränktes Vlies, 7 ein Separator, z.B. in Form einer Ionenaustauscherfolie. Diese Folie wird durch den Stützring 8 in Position gehalten. 9 stellt die Gasdiffusions-Elektrode dar, die z.B. aus der PTFE-gebundenen Raney-Nickel-Pulverschicht besteht, die in ein Nickelnetz eingewalzt wurde und zur Becherbodenseite hin eine poröse PTFE-Folie besitzt. Der metallische Stützring 8 kontaktiert die Gasdiffusions-Elektrode und verbindet sie elektrisch mit dem Bechergefäß 1. 10 ist eine grobe Vlies-Schicht, die dazu dient, das aus der Gasdiffusions-Elektrode im Betrieb flächig austretende Gas zu dem Loch 11 im Becherboden hinzuleiten und dort nach außen treten zu lassen.

Da jedes Zink-Atom zwei Elektronen freisetzt, d.h. ein Wassermolekül unter Wasserstoffbildung zu reduzieren gestattet, müssen auf 65 g Zink 18 g Wasser anteilig in die Zelle eingebracht werden.

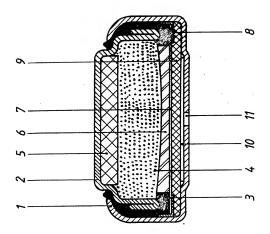
Patentansprüche

- 1. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien, gekennzeichnet durch die Verwendung einer aus Anode, Kathode und einen wässerigen Elektrolyten aufnehmendem Gehäuse bestehenden galvanischen Zelle, in der durch Schließen eines äußeren Stromkreises, evtl. unter Zuhilfenahme einer Gleichstromquelle, ein Strom fließt, durch welchen eine dem Stromfluß entsprechende Menge an Gas erzeugt wird.
- 2. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Zelle im Ausgangszustand im wesentlichen nur elektrochemisch oxidierbare Substanz als Anodenmasse, eine Wasserstoff-Entwicklungselektrode und eine die Zelle gegenüber einem Außenraum abgrenzende Diffusionsmembran enthält, über deren Poren der in den Poren der als Kathode fungierenden Gas-Diffusionselektrode entstehende Wasserstoff in den Außenraum gelangt.
- 3. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Zelle eine Metallanode, vorzugsweise Zinkanode, eine Wasserstoffkathode und einen alkalischen Elektrolyten erhfält, wobei die Kathode aus einer PTFE-gebundenen Metall- und/oder Kohle-Pulverschicht besteht, die in ein Metallnetz als Stromableiter eingebracht ist und auf deren vorzugsweise netzabgewandten Seite eine poröse PTFE-Folie auflaminiert, z.B. aufgewalzt ist.
- Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als galvanische Zelle eine handelsübliche Zink/Luft-Zelle vorgesehen ist.

- Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zink/Luft-Zelle über einen niedrigen Widerstand zunächst unter Verhinderung des Luftzutritts kurzgeschlossen ist.
- 6. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Zelle eine aus PTFE-gebundene in ein Nickelnetz eingewalzte Raney-Nickelmasse bestehende Kathode aufweist, die mit einer porösen PTFE-Folie versehen ist.
- Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt unter Druck gehalten ist.
- 8. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Zelle im Ausgangszustand im wesentlichen nur elektrochemisch reduzierbare Substanz als Kathodenmasse, eine Sauerstoff-Entwicklungselektrode und eine die Zelle gegenüber einem Außenraum abgrenzende Diffusionsmembran enthält, über deren Poren der als Anode fungierenden Gas-Diffusionselektrode entstehende Sauerstoff in den Außenraum gelangt.
- 9. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Zelle eine Metalloxidkathode, vorzugsweise aus MnO₂ und Leitgraphit, eine Sauerstoffanode und einen alkalischen Elektrolyten enthält, wobei die Anode aus einer PTFE-gebundenen Pulverschicht aus einem alkalibeständigen Metall oder einer Metalllegierung und/oder aus Kohlenstoff besteht, die in ein Metallnetz als Stromableiter eingebracht ist und auf deren vorzugsweise netzabgewandten Seite eine poröse PTFE-Folie auflaminiert, z.B. aufge-

walzt, ist.

10. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß im Stromkreis ein regelbarer Widerstand zur Kontrolle der Geschwindigkeit der Gasentwicklung vorgesehen ist



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 87/00056

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) 6

According to International Patent Clessification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. 4 F 16 N 11/10; F 04 B 17/00

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched 7

Classification Symbols

Classification System				
	F	16	N	
T-1 03 4	F	04	В	
Int. Cl.	н	0.1	М	

Documentation Searched other then Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched #

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

III. DOCI	UMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT®	
Category *		Relevant to Claim No. 13
Х	DE, A, 2520241 (ORLITZKY, A.) 27 November 1975 see claims 1-3,9,10,12,14,15; figs. 1-5;	1,2,5,7,10
	page 2, lines 18-33; page 5, lines 25-27; page 7, line 25 - page 8, line 20	
х	US, A, 3877989 (E.I. WALDMAN et al.) 15 April 1975 see claims 1-3; column 2, line 14 - column 3, line 16	1,2
х	US, A, 3739573 (J. GINER) 19 June 1973 see claims 1-5,7,8,12,13,15,16; column 4, lines 3-37, 64-68; column 5, lines 1-33; fig. 3	1-3,7,8
х	DE, A, 3316258 (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GmbH) 8 November 1984 see claims 1-5; page 5, line 26 - page 6, line 24	1,4
A	FR, A, 2222761 (FMC INC.) 18 October 1974 see fig. 1; claim 3	3
A	EP, A, 0175145 (ENERGY RESEARCH CORP.) 26 March 1986 see page 6, lines 1-18; page 6, line 24 - page 7, line 9; claims 1-3	8

* Special categories of cited documente: 19

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.
- "X" document of particular relevence; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- ""M ocument of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a parson skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION Date of Mailing of this International Search Report Date of the Actual Completion of the International Search

14 September 1987 (14.09.87) 13 August 1987 (13.08.87) Signature of Authorized Officer Internetional Searching Authority

EUROPEAN PATENT OFFICE Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim N
A	EP, A, 0144002 (VARTA) 12 June 1985 (cited in the application)	-
		l
	·	1
	* -	
1		
	•	
	* 1	
ĺ		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/DE 87/00056 (SA 16162)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 21/08/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 2520241	27/11/75	US-A- 4023648 CA-A- 1014910 GB-A- 1496841 JP-A- 50153173	17/05/77 02/08/77 05/01/78 09/12/75
US-A- 3877989	15/04/75	None	
US-A- 3739573	19/06/73	None	
DE-A- 3316258	08/11/84	None	
FR-A- 2222761	18/10/74	. None	
EP-A- 0175145	26/03/86	JP-A- 61058433 US-A- 4661759	25/03/86 28/04/87
EP-A- 0144002	12/06/85	DE-A- 3342969 JP-A- 60193270	05/06/85 01/10/85

INTERNATIONALER RECHERCHENBEHICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 87/00056

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mahreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugaben)
Nach der Internationalen Patenskissifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

III. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprüfsroff? Klassifikationsystem Int. Cl 4 F 16 N F 04 B H 01 M Recherchierte nicht zum Mindestprüfsroff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierte nicht zum Kindestprüfsroff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN			
Klassifikationssystem Klassifikationssymbole Int. Cl 4 F 1.6 N F 0.4 B H 0.1 M Recherchierte nicht zum Mindestprüfsroff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiere fallen* III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN9			
Int.CI 4 F 16 N F 04 B H 01 M Recharchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sächgebiete fallen* III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN9			
F 04 B H 01 M Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die rscherchierten Süchgebiere fallen III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹			
unter die recherchierten Sachgebiete fallen [®] III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹			
Art* Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² Betr. Anspr	uch Nr.13		
X DE, A, 2520241 (ORLITZKY, A.) 27. November 1975 siehe Patentansprüche 1-3,9,10,12,14,15; Figuren 1-5; Seite 2, Zeilen 18-33; Seite 5, Zeilen 25-27; Seite 7, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 20	2,5,7,		
X US, A, 3877989 (E.I. WALDMAN et al.) 15. April 1975 siehe Patentansprüche 1-3; Spalte 2, Zeile 14 - Spalte 3, Zeile 16	2		
X US, A, 3739573 (J. GINER) 19. Juni 1973 siehe Patentansprüche 1-5,7,8,12,13,15,16; Spalte 4, Zeilen 3-37, 64-68; Spalte 5, Zeilen 1-33; Figur 3	3,7,8		
X DE, A, 3316258 (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS- GmbH) 8. November 1984 siehe Fatentansprüche 1-5; Seite 5, ./. 1,4	1		
**Späterer Kateporien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ **Wredffentlichung, die des allgemienen Stand der Tehnik der inleint, aber nicht als besonders bedeutstm anzusehen ist **Wredfentlichung, die gest jegen einer standen andem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist **Uredfentlichung, die gespiert ist, einen Prioritätsanspruch zweifelaht erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröf- fentlichungsdatum einer anderen im Reinberotenberth gis rentrichungsdatum einer anderen stelle			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts			
13. August 1987 14 SEP 1987	_		
Internetionale Recherchenbehorde Unterschrift des bevollmäckten Bediensteten			
Europäisches Patentamt M. VAN MOL	2		

3

t.	CHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblick	hen Teile	Betr, Anspruch N	۱r.
	Zeile 26 - Seite 6, Zeile 24 FR, A, 2222761 (FMC INC.) 18. Oktober 1974 siehe Figur 1; Patentanspruch 3		3	
	EP, A, 0175145 (EMERGY RESEARCH CORP.) 26. März 1986 siehe Seite 6, Zeilen 1-18; Seite 6, Zeile 24 - Seite 7, Zeile 9; Patent- ansprüche 1-3	8		
١	EP, A, 0144002 (VARTA) 12. Juni 1985 in der Anmeldung erwähnt			
			*	
			1.	
1				
l	* · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
	4			
	F			
	. "			
- 1				
	•			
		-		
	4			
	·			

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/DE 87/00056 (SA 16162)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 21/08/87

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbe- richt angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffent- lichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		
DE-A- 2520241	27/11/75	US-A- CA-A- GB-A- JP-A-	4023648 1014910 1496841 50153173	17/05/77 02/08/77 05/01/78 09/12/75	
US-A- 3877989	15/04/75	Keine			
US-A- 3739573	19/06/73	Keine			
DE-A- 3316258	08/11/84	Keine			
FR-A- 2222761	18/10/74	Keine			
EP-A- 0175145	26/03/86	JP-A- US-A-	61058433 4661759	25/03/86 28/04/87	
EP-A- 0144002	12/06/85	DE-A- JP-A-	3342969 60193270	05/06/85 01/10/85	